



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

RECEIVED

NOV 18 2002

TC 1700

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年 5月26日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-156965

[ST.10/C]:

[JP2000-156965]

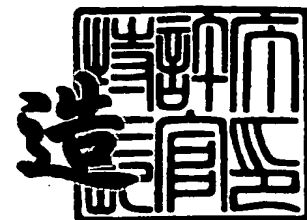
出 願 人  
Applicant(s):

古河電気工業株式会社  
株式会社デンソー

2002年 5月27日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3039120

【書類名】 特許願

【整理番号】 990807

【提出日】 平成12年 5月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C22F 1/02  
C22F 1/057

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古河電気工業株式会社内

    【氏名】 大原 伸昭

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古河電気工業株式会社内

    【氏名】 土公 武宜

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

    【氏名】 清水 真樹

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

    【氏名】 小川 洋

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

    【氏名】 野平 智

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

    【氏名】 西川 宏之

【特許出願人】

    【代表出願人】

    【識別番号】 000005290

【氏名又は名称】 古河電気工業株式会社  
【代表者】 古河 潤之助  
【特許出願人】  
【識別番号】 000004260  
【氏名又は名称】 株式会社デンソー  
【代表者】 岡部 弘  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 005267  
【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アルミニウム合金接合用低温ろう材

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Si を 4. 0 w t % 以上 8. 0 w t % 未満、Zn を 7. 0 w t % 以上 2 0. 0 w t % 以下、Cu を 1 0. 0 w t % 以上 3 5. 0 w t % 以下含有し、残部がアルミニウムと不可避不純物からなるアルミニウム合金接合用低温ろう材。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐食性に優れるアルミニウム（以下、適宜 Al と略記する）合金接合用低温ろう材に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来、Al 合金組み立て品のろう付は、芯材（Al-Mn 系合金）の片面に犠牲材（Al-Zn 系合金）を、他面にろう材（Al-Si 系合金）を圧延接合したブレージングシートを用いて形成した組み立て品を炉内でろう材の融点（液相線温度）を超える 6 0 0 ℃ 付近の温度に保持して行われる。このろう付方法は、多数の個所を同時にろう付できるため熱交換器コアを始めとするさまざまな製品を製造する工業的な方法として確立されている。

なお、前記ろう付方法には、ろう材中に Mg を添加して真空炉中で加熱し、Mg の蒸発とゲッター作用により Al 表面の酸化皮膜を破壊してろう付する真空ろう付法と、非腐食性のフラックスを使用し、窒素ガス雰囲気炉中でろう付する N B 法（C A B 法）とがある。

【0 0 0 3】

前記熱交換器コアは、図 1 に示すように、冷媒を通すチューブ 1、チューブ 1 間にろう付される放熱用コルゲート状フィン（以下、適宜フィンと称する）2、冷媒を供給し或いは排出するためのヘッダーパイプ 3 またはパイプ 4、ヘッダーパイプ 3 の上下を閉鎖するエンドキャップ 5、2 本のヘッダーパイプ 3 間を固定

するサイドプレート6から構成されている。そしてチューブ1に前記ブレージングシートが用いられ、チューブ1とフィン2とがろう付される。

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかし、前記Al-Si系合金ろう材を用いたろう付方法では、ろう付温度が約600℃と高いため次のような問題がある。

即ち、(1) ろう付時にアルミブレージングシートを構成する犠牲材(Al-Zn系合金)中のZnが芯材(Al-Mn系合金)に拡散して、芯材の耐食性が低下する。(2) ろう付時に芯材中のMn析出物が再固溶して芯材の熱伝導性が低下し熱交換器の熱特性が損なわれる。(3) 強度向上に有効なCu、Mgの合金元素は固相線温度をろう付温度以下に下げするため、芯材に添加できない。さらに、Mgは、ろう付時にブレージングシート表面に拡散してフラックスの機能を低下させる。(4) アルミ熱交換器のリサイクル材はSiを2～5wt%含む固相線温度をろう付温度以下に下げするため、芯材に使用できない。

#### 【0005】

このように、現用の高温ろう材には種々の問題があるが、これら問題はろう材の融点を下げることにより解決できる。特にろう付温度を520℃前後に下げられれば、ろう材の溶融およびフィレットの形成が迅速になされろう付作業時間が短縮される。このようなことからAl-Si-Zn-Cu合金からなる低温ろう材が提案された(特開平3-57588号)が、十分な耐食性が得られないという問題があった。

そこで、本発明者等は、前記低温ろう材では十分な耐食性が得られない理由を検討し、その結果、前記ろう材では、自然電位を高めて耐食性を向上させるCuが、多量に含有されるSi(8.0wt%以上)と化合物を生成して、前記Cuの効果を阻害するためであることを突き止め、さらに検討を重ねて本発明を完成させるに至った。

本発明は、耐食性に優れるAl合金接合用低温ろう材の提供を目的とする。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

請求項1記載の発明は、Siを4.0wt%以上8.0wt%未満、Znを7.0wt%以上20.0wt%以下、Cuを10.0wt%以上35.0wt%以下含有し、残部がアルミニウムと不可避不純物からなるアルミニウム合金接合用低温ろう材である。

## 【0007】

本発明のAl合金接合用低温ろう材は、Al母材にSi、ZnおよびCuを適量含有させてろう材の融点を下げたものであり、前記Znによる自然電位の低下（耐食性の低下）を、自然電位を高めるCuを適量含有させて抑制し、かつCuの前記効果を阻害するSiの含有量を8.0wt%未満に抑えたものである。

## 【0008】

本発明において、Siの含有量を4.0wt%以上8.0wt%未満に規定する理由は、4.0wt%未満ではろう材の融点が十分に下がらず、8.0wt%以上ではCuの自然電位を高める効果が阻害され、十分な耐食性が得られなくなるためである。

Znの含有量を7.0～20.0wt%に規定する理由は、7.0wt%未満ではろう材の融点が十分に下がらず、20.0wt%を超えると自然電位が大幅に低下してCuを含有させても自然電位を回復させることが困難になるためである。

Cuの含有量を10.0～35.0wt%に規定する理由は、10.0wt%未満ではろう材の融点が十分に下がらず、またZnによる自然電位の低下を十分抑制できず、35.0wt%を超えるとろう材に金属間化合物が生成して接合部が脆化するためである。

## 【0009】

## 【実施例】

以下に、本発明を実施例により詳細に説明する。

## (実施例1)

図2に示すように、芯材（Al-Mn系のJIS3003合金）7の片面に犠牲材（Al-Zn系のJIS7072合金）8を厚さ比率10%で圧延接合し、他面に本発明規定組成の低温ろう材9粉末（平均粒径35 $\mu$ mのアトマイズ粉）

を有機バインダーを混合して層状に塗布してブレージングシート10を作製し、このブレージングシート10の低温ろう材9層上にJIS3003合金板11を垂直に当接させ、当接部分にCsフラックスを塗布し、これを液相線温度より5℃高い温度の窒素ガス雰囲気炉中に10分間保持してブレージングシート10とJIS3003合金板11をろう付した。

## 【0010】

## (比較例1)

ろう材粉末の組成を本発明規定外とした他は、実施例1と同じ方法によりブレージングシートとJIS3003合金板をろう付した。

## 【0011】

## (比較例2)

芯材(JIS3003合金)の片面に犠牲材(JIS7072合金)を、他面にろう材(JIS4343合金)を圧延圧接してブレージングシートを作製し、このブレージングシートのろう材上に、JIS3003合金板を垂直に当接させ、当接部分に非腐食性のKF-AlF<sub>3</sub>系フラックスを塗布し、これを597℃の窒素ガス雰囲気炉中に3分間保持してブレージングシートとJIS3003合金板をろう付した。

## 【0012】

実施例1および比較例1、2で得られた各々のろう付部材について、フィレット形状およびろう材の隙間充填長さ(ろう材の流動性を示す)を調べた。またブレージングシートにおける、犠牲材中Znの芯材への拡散距離をEPMAにより測定した。

## 【0013】

## (実施例2)

芯材(JIS3003合金)の片面に犠牲材(JIS7072合金)を厚さ比率10%で圧延接合した複合板(厚さ0.25mm)を芯材を表側にして電縫加工して長さ150mmの管材とし、この管材の表面に本発明規定組成のろう材粉末を有機バインダーを混合して塗布してチューブとし、これを、図3に示すように、複数本平行に並べ、各チューブ12間に厚さ7.0μmのゴルゲート状フィン

(J I S 3 0 0 3 合金 + 1 w t % Z n) 1 3 を挟み込み、全体を治具で固定して液相線温度より 5℃ 高い温度の窒素ガス雰囲気炉中に 1 0 分間保持してチューブ 1 2 とフィン 1 3 をろう付した。

【0014】

(比較例 3)

ろう材粉末の組成を本発明規定外とした他は、実施例 2 と同じ方法によりチューブとフィンをろう付した。

【0015】

(比較例 4)

ブレージングシートに、芯材 (J I S 3 0 0 3 合金) の片面に犠牲材 (J I S 7 0 7 2 合金) を、他面にろう材 (J I S 4 3 4 3 合金) を圧延接合した従来のブレージングシートを用い、フラックスに、非腐食性の  $K F - A l F_3$  系フラックスを用い、597℃の窒素ガス雰囲気炉中に 3 分間保持した他は、実施例 2 と同じ方法によりチューブとフィンをろう付した。

【0016】

実施例 2、比較例 3、4 で得られた各々のチューブとフィンのろう付品について、塩水噴霧試験を J I S Z 2 3 7 1 に基づいて 1 0 0 時間行い、試験後のろう付品を引張試験した。引張試験は、図 4 に示すように、チューブ 1 2 側のフィン 1 3 の山間に鉄製ピン 1 4 を各 1 本ずつ計 3 本通し (3 本組ピン)、チューブ 1 5 側のフィン 1 3 の山間に鉄製ピン 1 4 を各 1 本ずつ計 4 本通し (4 本組ピン)、前記 3 本組ピンを固定し、前記 4 本組ピンを下方に引張って行った。フィン 2 部で破断した場合はろう付部の耐食性良好、ろう付部で破断した場合はろう付部の耐食性不良と判定した。さらに塩水噴霧試験後のチューブの耐食性をピンホール有無により判定した。

実施例 1、2 および比較例 1 ~ 4 の結果を表 1 に示す。表 1 にはろう材粉末の組成および熱分析により求めた液相線温度と固相線温度を併記した。

【0017】



【表 1】

分類	No.	ろう材の組成wt%				ろう材の 液相線 温度℃	ろう材の 固相線 温度℃	フィレ ットの 形状	隙間充 填長さ mm	※Zn 拡散距 離μm	塩水噴霧試 験後の引張 試験破断部	塩水噴霧試 験後のチュー ブのピンホール
		Si	Cu	Zn	Al							
本発 明例	1	5	22	10	残	520	489	良好	33	21	フィン部	なし
	2	7	24	10	残	516	481	良好	27	30	フィン部	なし
	3	5	24	10	残	513	481	良好	24	27	フィン部	なし
	4	5	22	19	残	501	444	良好	28	23	フィン部	なし
	5	5	24	20	残	499	450	良好	25	24	フィン部	なし
比 較 例	6	7	8	20	残	542	474	良好	26	21	ろう付部	なし
	7	9	10	20	残	529	454	不良	11	19	ろう付部	なし
	8	10	—	—	残	592	571	良好	29	95	フィン部	あり

(註) ※犠牲材中Znの芯材への拡散距離。No. 6、7は比較例1、3、No. 8は比較例2、4。

## 【0018】

表1より明らかなように、本発明のろう材を用いたもの（No. 1～5）は、いずれもフィレット形状が良好であり、ろう材の隙間充填長さが長く、つまり溶融ろうの湯流れ性が良く、犠牲材中Znの芯材への拡散距離が短い。また塩水噴霧試験後の引張試験ではフィン部で破断しており、ろう材の耐食性が良好なことが示された。また芯材へのZnの拡散が少ないためチューブは耐食性に優れた。

これに対し、比較例のNo. 6はCuが少ないため、No. 7はSiが多いためCuの自然電位を高める効果が十分に得られず、いずれもろう付部が腐食減耗してろう付部で破断した。No. 8（従来材）はろう付温度（ろう材の融点）が高いため、犠牲材中のZnが芯材へ多量に拡散して芯材の耐食性が低下し塩水噴霧試験後のチューブにピンホールが発生した。

## 【0019】

ろう付所要時間（昇温および降温時間を含む炉内保持時間）を比較すると、本発明のろう材を用いた場合（実施例2）は、ろう付温度が520℃前後のため、1サイクルあたり約1時間であった。これに対し、従来法（比較例4）では、ろう付温度が600℃と高いため、ろう付所要時間は1サイクルあたり約1.3時間であった。このように、本発明のろう材は融点が低いため、ろう付温度を52

0℃前後に抑えることができ、ろう付作業時間を短縮できる。

【0020】

また、本発明では、ろう付温度が520℃前後に抑えられるので、ろう付時にMnが再固溶して芯材の熱伝導性が低下したり或いはMgが表面に拡散してフラックスの機能が低下したりすることがない。さらに、芯材にCu、Mgが強度向上のため添加されても或いはリサイクル材の使用でSiが混入しても、芯材の固相線温度が530℃以下に下がることはなく、従って芯材の強度向上或いは芯材へのリサイクル材の使用が可能である。

【0021】

【発明の効果】

以上に述べたように、本発明の低温ろう材は、自然電位を低下させるZnに対し自然電位を高めるCuが適量含有されているため、また前記Cuの効果を阻害するSiの含有量を8.0wt%未満に抑えてあるため耐食性に優れ、腐食環境下でも良好なろう付性が安定して得られる。またろう付温度を低くできるため、ブレージングシートの犠牲材中のZnが芯材へ拡散して芯材の耐食性が低下するなどの高温ろう材における諸問題が全て解消され、さらにろう付作業時間が短縮できる。依って、工業上顕著な効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】

熱交換器コアの斜視説明図である。

【図2】

本発明のろう材を用いたろう付性試験用ろう付部材の斜視説明図である。

【図3】

本発明のろう材を用いた塩水噴霧試験用ろう付品の斜視説明図である。

【図4】

塩水噴霧試験後のろう付品の引張試験方法の縦断面説明図である。

【符号の説明】

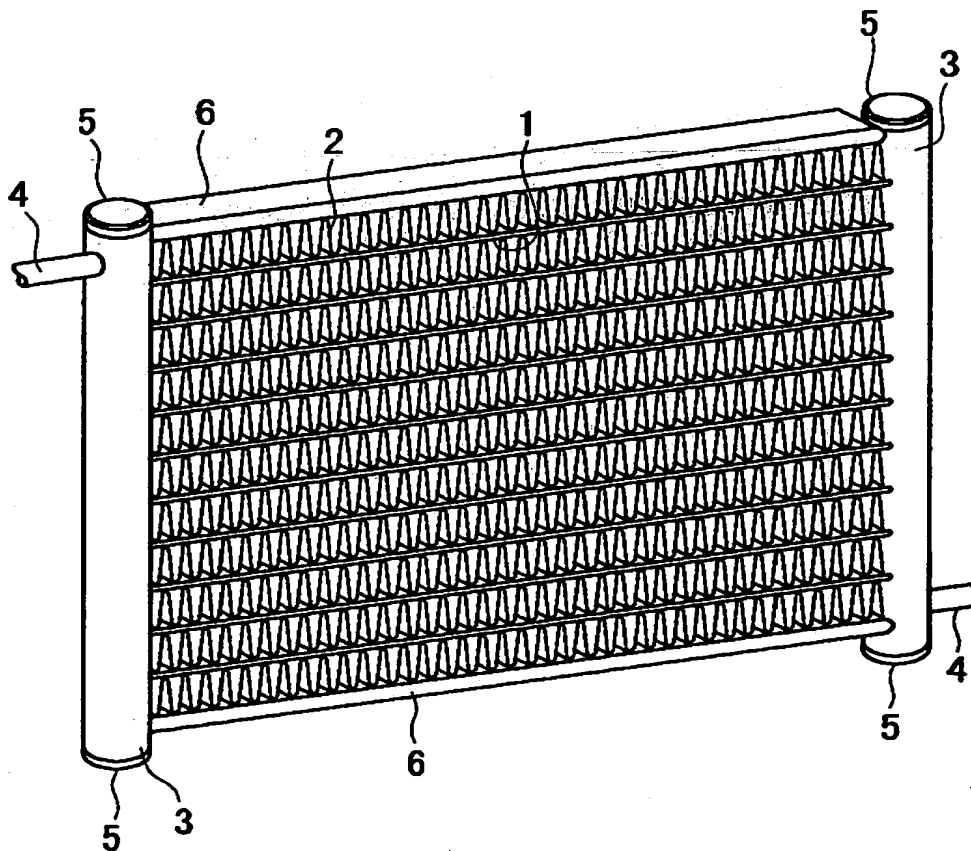
- 1 チューブ
- 2 コルゲート状フィン

- 3 ヘッダーパイプ
- 4 パイプ
- 5 エンドキャップ
- 6 サイドプレート
- 7 芯材
- 8 犠牲材
- 9 低温ろう材
- 10 ブレージングシート
- 11 J I S 3 0 0 3 合金板
- 12 チューブ
- 13 コルゲート状フィン
- 14 鉄製ピン
- 15 チューブ

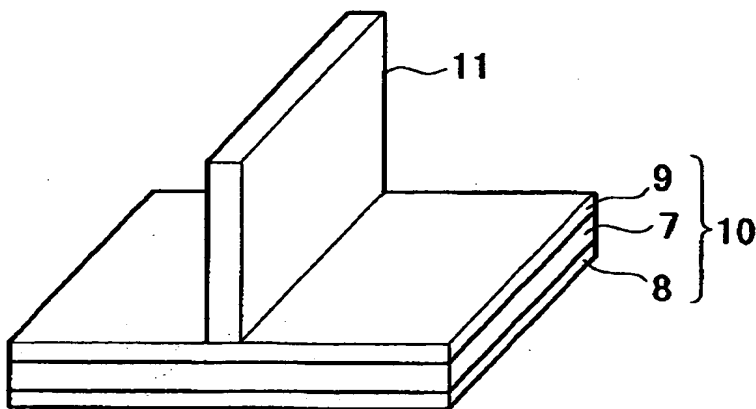
【書類名】

図面

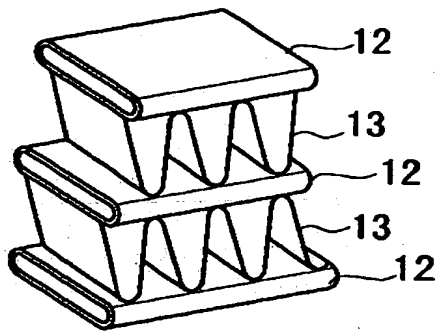
【図1】



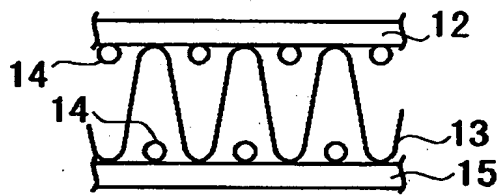
【図2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐食性に優れるAl合金接合用低温ろう材を提供する。

【解決手段】 Siを4.0wt%以上8.0wt%未満、Znを7.0wt%以上20.0wt%以下、Cuを10.0wt%以上35.0wt%以下含有し、残部がアルミニウムと不可避不純物からなるアルミニウム合金接合用低温ろう材。

【効果】 耐食性に優れるため、腐食環境下でも、ろう付強度が安定して保持される。またろう付温度を低くできるため、ブレージングシートの犠牲材中のZnが芯材へ拡散して芯材の耐食性が低下するといった高温ろう材における諸問題が全て解消される。さらにろう付作業時間が短縮できる。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-156965
受付番号	50000654884
書類名	特許願
担当官	小菅 博 2143
作成日	平成12年 7月 5日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】	申請人
【識別番号】	000005290
【住所又は居所】	東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
【氏名又は名称】	古河電気工業株式会社
【特許出願人】	
【識別番号】	000004260
【住所又は居所】	愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
【氏名又は名称】	株式会社デンソー

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005290]

1. 変更年月日	1990年 8月29日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
氏 名	古河電気工業株式会社



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004260]

1. 変更年月日	1996年10月 8日
[変更理由]	名称変更
住 所	愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
氏 名	株式会社デンソー